

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004928

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-085762
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 5 7 6 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 8 5 7 6 2
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 有限会社 カナザワ アールアンドデー
新日本製鐵株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



| | |
|-----------|-------------------------------|
| 【書類名】 | 特許願 |
| 【整理番号】 | KUBO-P01 |
| 【あて先】 | 特許庁長官殿 |
| 【国際特許分類】 | C30B 29/00 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 石川県金沢市横川2丁目98 3-38 |
| 【氏名】 | 久保村 健二 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 |
| 【氏名】 | 岡田 守弘 |
| 【発明者】 | |
| 【住所又は居所】 | 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 |
| 【氏名】 | 実原 幾雄 |
| 【特許出願人】 | |
| 【住所又は居所】 | 石川県金沢市元菊町17番41号 |
| 【氏名又は名称】 | 有限会社 カナザワ アールアンドデー |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 000006655 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区大手町2丁目6番3号 |
| 【氏名又は名称】 | 新日本製鐵株式会社 |
| 【代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100107962 |
| 【弁理士】 | |
| 【氏名又は名称】 | 入交 孝雄 |
| 【手数料の表示】 | |
| 【予納台帳番号】 | 045104 |
| 【納付金額】 | 21,000円 |
| 【提出物件の目録】 | |
| 【物件名】 | 特許請求の範囲 1 |
| 【物件名】 | 明細書 1 |
| 【物件名】 | 図面 1 |
| 【物件名】 | 要約書 1 |

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

アスペクト比 20 以上の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。

【請求項 2】

鉄以外の金属原子含有率 10 at m % 以下、直径 1 nm から 2 μ m、長さ 0.1 μ m から 3 m、アスペクト比 20 から百億であることを特徴とする、請求項 2 記載の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。

【請求項 3】

湿式法によるゲーサイトを経ないで直接形成されたことを特徴とする請求項 1 ないし 2 記載の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。

【請求項 4】

酸素を含有する気体雰囲気と高温度の鉄系材料基板を接触させることにより、該気体から供給される酸素と該基板から供給される鉄とから、該基板表面に生成されたものであることを特徴とする請求項 2 記載の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。

【請求項 5】

酸素を含有する気体雰囲気と高温度の鉄系材料基板を接触させることにより、該気体から供給される酸素と該基板から供給される鉄とから、酸化鉄ウイスキーを析出成長させることを特徴とする高アスペクト比酸化鉄ウイスキーの製造方法。

【請求項 6】

鉄系材料基板の一面に、鉄に対して固溶限を有する、侵入型または置換型の不純物原子を含む雰囲気に接触させると共に他方を酸化性雰囲気に接触させて、不純物原子の熱拡散に伴う低温側への鉄原子掃き出し作用により酸化鉄ウイスキーを析出成長させることを特徴とする、高アスペクト比酸化鉄ウイスキーの製造方法。

【請求項 7】

不純物原子を含む雰囲気側を高温度に、且つ酸化性雰囲気側をより低温度とする温度勾配を設けることを特徴とする、請求項 4 記載の高アスペクト比酸化鉄ウイスキーの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高アスペクト比酸化鉄ウィスカー及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、アスペクト比の大きい酸化鉄ウィスカーに関する。酸化鉄ウィスカーは磁気記録媒体、炭酸ガス分解触媒の原料として有用である。

【背景技術】

【0002】

磁気記録媒体の高保磁力化の為に、磁性粒子粉末が高い保磁力を有することが必要でありそのためには磁性粒子粉末が針状形態であり、粒子相互間で焼結が生起しておらず、粒子表面並びに粒子内部に空孔が存在しておらず実質的に高密度であることが必要である。これに対して、磁気記録用磁性粒子粉末として主に湿式反応で製造されている針状マグネタイト粒子粉末や針状マグヘマイト粒子粉末は、アスペクト比が小さく樹枝状の枝のある針状粒子である。これら磁性粒子粉末は、一般に、第一鉄塩水溶液とアルカリとを反応させて得た水溶液中の水酸化第一鉄コロイドを空気酸化し、得られた針状ゲーサイト粒子を空气中300℃付近で加熱脱水して針状ヘマタイト粒子となし、さらに水素等の還元性ガス中300～400℃で還元して針状マグネタイト粒子とし、次いでこれを空气中200～300℃で酸化して針状マグヘマイト粒子とすることにより得られている。こうして得られる針状結晶は湿式反応を出発としているために、樹状突起（デンドライト）を完全には排除できず、外形も紡錘状、米粒状になり易く、アスペクト比が大きく枝の無い針状マグネタイト粒子を得ることは技術的課題であった（特開平6-64927号公報、特開平7-242425号公報、特開平8-8104号公報）。これまでに得られているアスペクト比は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が高々20（特公昭47-2595号公報）、針状マグネタイト粒子で高々16であった（特開平8-8104号公報）。

【0003】

ウィスカーは、結晶構造が完全結晶に近く、内部に転位が存在しない場合、強度が理論値に近い値を示すようになり、理想的な高強度材料となる。そのため従来からウィスカーを利用した種々の材料・製品が開発されており、また現在も研究が盛んに行われている。例えばマイクロマシンやナノマシン等の構成要素部品を目的とした、アスペクト比が260程度まであるゲーサイトウィスカー及びその製造方法が研究されている（特開2001-240500号公報）。これは水酸化第二鉄と金属塩とを含む溶液を原料とした湿式法によりウィスカーを製造するものであり、ここで製造されたゲーサイトウィスカーは、製造上の制約で、金属塩由来の金属、例えばコバルトを $15\text{ at}\% < (\text{Co}/\text{Fe}) \leq 35\text{ at}\%$ の範囲含んでしまい、鉄以外の置換型原子（コバルト、ニッケル、クロム、チタン）を相当量含むことが、理想に近い高強度のウィスカーを得る妨げとなっている。ここで述べるマイクロマシン用の酸化鉄ウィスカーとしては、結晶全体が高いアスペクト比の直線構造をとる、単結晶であることが望ましい。これに加えて本特許で言うウィスカーとはそのような結晶構造のみならず、カーボンナノチューブに見られるような、断面が単層環状型、多層型、渦巻き型のものをも含む、さらに炭素繊維に見られるような、断面がオニオン型、ラジアル型の多結晶構造、まただるま落としの玩具のように長さ方向に結晶を繋ぎ合わせた多結晶構造をも含む。またウィスカーの外観形状は高いアスペクト比を示しながらも、直線には限定されず、全体が渦を巻いたような螺旋構造、糸同士が無秩序に絡まり合ったフェルト構造の形状のものをも含む。

【0004】

近年、地球環境の保全に対する認識が高まり、クリーンエネルギーの利用や開発、炭酸ガスの除去や削減などが大きな課題となっている。炭酸ガスを除去または削減する方法としては、例えば、アミンを用いて回収する方法が提案されている。しかしながら、この方法では資源としての再利用が不可能であり、経済的な付加価値に乏しい。更に炭酸ガスを分解するために、マグネタイト（ Fe_3O_4 ）、還元型マグネタイトなどの微細粒状物を触媒として用いることが研究されている（機能材料1990年12月号「新物質；酸素欠陥マグネ

タイト」玉浦裕著 44-49頁、特開平3-245845号公報、特開平3-285829号公報）。これらの触媒は良好な触媒活性を有しているが、一層優れたものが要望されている。また、これらの触媒を用いて炭酸ガスの分解を行うに当たっては、現状では流動床を用いる固体／気相系反応（具体的には該触媒中に炭酸ガスを通す反応）以外に方法がないが、この方法には圧力損失が生ずるという欠点がある。すなわち該触媒が微細粒子であるため、炭酸ガスの流入圧力によって目詰まりや固化を起こし、触媒効率が著しく低下したり或いは固化により再利用ができなくなる。これを解決するために例えば別の物質からなる繊維の表面を還元型マグネタイトで被覆してなる繊維状マグネタイトが研究されている（特開平7-41322号公報）が、ここにおいて繊維長が3 μ m未満では、炭酸ガスを分解する際などに基材の繊維が折れて触媒活性の低下を起こす問題があり、基材の繊維長が50mmを越えると繊維に対してマグネタイトの被覆が困難になり触媒活性の向上が望めない問題があり、何よりも本来の触媒物質であるマグネタイト以外の物質をアスペクト比を稼ぐために繊維基材に用いなければならないという問題があった。

【特許文献1】特開平6-64927号公報

【特許文献2】特開平7-242425号公報

【特許文献3】特開平8-8104号公報

【特許文献4】特公昭47-25959号公報

【特許文献5】特開2001-240500号公報

【特許文献6】特開平3-245845号公報

【特許文献7】特開平3-285829号公報

【特許文献8】特開平7-41322号公報

【非特許文献1】機能材料1990年12月号 機能材料1990年12月号「新物質；酸素欠陥マグネタイト」玉浦裕著 44-49頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記の様に磁気記録用磁性体においても炭酸ガス分解用の触媒においても、大きなアスペクト比を有し、しかも、樹枝状粒子が混在していない微細な酸化鉄ウイスキーは、現在最も要求されているところであり、本発明は、微細な直径の高アスペクト比の酸化鉄ウイスキーの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鉄系材料に酸化雰囲気中で炭素原子などの不純物原子を過飽和に熱拡散させるという方法で、高アスペクト比かつ微細な直径を有する酸化鉄ウイスキーを製造することが可能であることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は、

（1）アスペクト比20以上の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。

（2）鉄以外の金属原子含有率10atm%以下、直径1nmから2 μ m、長さ0.1 μ mから3m、アスペクト比20から百億である高アスペクト比酸化鉄ウイスキーである。上記（2）に言う、鉄以外の金属原子の含有率が10at%以下、とは鉄以外の金属原子を全く含まない場合も包含する。

本発明による高アスペクト比酸化鉄ウイスキーは、湿式法によるゲーサイトを経ないで直接形成され、

（4）酸素を含有する気体雰囲気と高温の鉄系材料基板を接触させることにより、該気体から供給される酸素と該基板から供給される鉄とから、酸化鉄ウイスキーを析出成長させることによりえられる。

（5）鉄系材料基板の一面に、鉄に対して固溶限を有する、侵入型または置換型の不純物原子を含む雰囲気に接触させると共に他方を酸化性雰囲気に接触させて、不純物原子の熱拡散に伴う低温側への鉄原子掃き出し作用により酸化鉄ウイスキーを析出成長させることによりえられる。

(6) 不純物原子を含む雰囲気側を高温度に、且つ酸化性雰囲気側をより低温度とする温度勾配を設けることによりえられる。

【発明の効果】

【0007】

本発明の酸化鉄ウィスカーは大きなアスペクト比を有し、しかも、樹枝状粒子が混在していない微細な酸化鉄ウィスカーであるので、高密度の磁気記録用磁性粒子を与える。さらに目詰まりや固化を起こしにくく、触媒効率がよく、かつ再利用が容易な炭酸ガス分解触媒の製造を可能とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下に本発明の内容について具体的に説明する。

本発明の酸化鉄ウィスカーの特徴は、直径がこの種のウィスカーとしては微細な5nmから、十分に太い2 μ mまで幅広く作り分けられ、かつ製造設備と作業時間の制約が無ければ長さが10m、100mといくらでも連続して長くできることにある。しかし磁気記録用磁性粒子や触媒などの実際の用途には、長さがセンチメートルやメートルオーダーの長いウィスカーは粉碎して、アスペクト比が二桁程度の短いものにして利用されるので、望ましくは長さ1 μ mから100 μ mまでのもので十分である。ウィスカーの長さは図2に示すような顕微鏡写真で、長さをノギス等で測定し倍率を計算することで求まる。ウィスカーの直径は図1、図3に示すような顕微鏡写真で直径を測定して得られる。直径が0.4 μ mマグネタイトウィスカーをかさ密度0.8g/mlで充填した際のアスペクト比と保磁力との関係は、外部磁場10kOe負荷後の測定で、アスペクト比が10のものは保磁力約400Oe、アスペクト比20で約800Oe、アスペクト比30で約1100Oe、アスペクト比40で約1500Oe、アスペクト比50で約1900Oe、アスペクト比60で約2300Oe、アスペクト比80で約3.1kOe、アスペクト比100で約3.5kOe、アスペクト比200で約6.5kOe、アスペクト比500で約8.0kOe、アスペクト比800、1000、1200、2040では共に保磁力約8~9kOeと変化が無かったが、これは外部負荷磁場の上限が10kOeと限られていたためである。アスペクト比が厳密に制御された酸化鉄ウィスカーが必要な場合は、アスペクト比が充分大きいものを粉碎して分粒するよりも、本明細書で述べる酸化鉄生成方法において生成時間を区切ることで、均一のアスペクト比の酸化鉄ウィスカーを容易に得ることができる。また通常の実験室では設置できる装置の高さは3メートルが限度であり、これが事実上の制約となって請求項で言う長さ3mが規定される。

【0009】

本発明で言う酸化鉄とはウスタイト(FeO 、 $\text{Fe}_{0.98}\text{O}$ 、 $\text{Fe}_{0.94}\text{O}$)、ヘマタイト(Fe_2O_3)、マグヘマイト(Fe_2O_3)、マグネタイト(Fe_3O_4)、カチオン欠陥マグネタイト($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$)、カチオン過剰マグネタイト($\text{Fe}_{3+\delta}\text{O}_4$)、鉄一酸素の全ての二元系化合物

(Fe_xO_y 、かつ

$0 < x \leq 3$ 、 $0 < y \leq 4$)の各々の単体、及びここに述べた鉄一酸素化合物を複数(2種類以上)含む混合物をも指す。加えて鉄と酸素以外の原子を高だか10at%含む、望ましくは8at%以下、理想的には0.5at%以下しか含まないものが良い。鉄と酸素以外の不純物原子を10at%以上含むと、結晶内の相当量の欠陥により、ウィスカーの強度が低下する弊害が起こる。基板にSUS304鋼の、厚み1mmの板を用いて、図4-(a)に示す構成で、大気中で生成したマグネタイトウィスカーの元素分析を、透過型電子顕微鏡に搭載されている空間分解能が一桁ナノメートルのエネルギー分散型エックス線分光器で行ったところ、鉄と酸素以外の原子は検出されなかった。該エックス線分光器の最小検出限界は、比重が鉄に近い7から9の原子(クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ニオブなど)で、0.5at%である。

【0010】

酸化鉄の結晶の寸法は、正方晶系のマグヘマイト(Fe_2O_3)のc軸方向が最も長く、2.5nmある。ここにおいて、これらの結晶からなるウィスカーの直径が小さくなると

、ある直径を境にして指数関数的に強度が低下することがわかった。この制約によって請求項で言う直径5 nm以上が規定される。その物理的な理由は、球形のマイクロクラスターにおいて明らかにされている以下に述べる理由と同様であると本発明者は考えている。すなわち、少数の原子が結晶構造をとっているマイクロクラスターは直径50 nm程度の大きさになると、結晶表面にある結合手が切れた原子の割合が結晶全体の原子数に対して増加することにより不安定になり、原子同士の結合力が弱くなる。ウィスカーのような一次元（線状）物質では上記の効果が、一次元に連なる結合によってある程度緩和されるので、結合力の低下が現れる寸法上の下限が低下する。酸化鉄ウィスカーでは実用上許容される直径の下限が請求項で言う直径5 nmであることが明らかになった。

上限の直径2 μ mの値は、本発明の目的である磁気記録用磁性体及び触媒で用いられるウィスカーの直径が2 μ mを越えると、記録密度もしくは触媒効率の点で、産業上役に立たなくなるということから規定される。

以上に述べた酸化鉄ウィスカーは、制御された酸化雰囲気中にある温度勾配のある鉄系材料に、不純物原子を熱拡散させ、その結果低温側の表層に該ウィスカーを生成させる、図4に示す方法が推奨される製造方法である。その原理は大きく次の3つの過程からなる。以下の説明では母材となる鉄系材料を基板と呼ぶ。

第一過程：固溶原子による鉄掃き出し過程

【0011】

基板の厚み方向に温度勾配を設け、その高温側から不純物原子である固溶原子を過剰に供給する。基板の高温側と比較して低温側は固溶限が小さいので、供給側から拡散してくる固溶原子を高温側に押し戻そうという働きが生じ、その結果基板の鉄原子を低温側の表層に押し出そうとする熱力学上の力が生じる。こうして掃き出された鉄原子が雰囲気中の酸素と化合して酸化鉄ウィスカーとなる。以下補足を述べると、固溶原子には水素、炭素、窒素、酸素、ボロンのような侵入型原子と、カルシウム、ニッケル、クロム、シリコン、アルミニウム、硫黄、リン、バナジウム、チタン、ニオブ、モリブデン、タングステン、マンガン、銅、コバルト、タンタル、セレンのような置換型原子とがあり、酸化鉄ウィスカー生成には侵入型、置換型双方の型の原子が固溶原子として使用できる。ただし鉄に対して固溶限がない原子は鉄掃き出し効果を生じないので使用できない。その代表的なものは酸素原子である。さらに、固溶原子の動き易さは拡散係数D [m^2/s]で表され、拡散係数は原子の振動数項 D_0 [m^2/s]と拡散の活性化エネルギー Q_D [J/mol]、気体定数R、絶対温度Tを用いて以下の式で表される。

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q_D/RT)$$

各原子の振動数項 D_0 と拡散活性化エネルギー Q_D は各種データブックに記載がある。置換型原子の拡散の活性化エネルギー Q_D には空孔形成のエンタルピーが含まれ、侵入型原子のそれには空孔形成のエンタルピーが含まれない。したがって一般に侵入型原子の Q_D 値は小さく、すなわち侵入型原子の $\exp(-Q_D/RT)$ 値が大きくなり、その結果侵入型原子のほうが置換型原子よりも一般に拡散しやすい。このことは温度や固溶原子の濃度勾配など他の条件が同一の場合、酸素以外の侵入型原子を固溶原子に選んだ方が早く基板の鉄原子が低温側へ掃き出されることを意味する。また原子の振動数項 D_0 も侵入型原子の方が置換型原子よりも概して2桁～5桁大きい。従って固溶原子の拡散速度から考えると侵入型原子を選択したほうが、酸化鉄ウィスカーをより速く、より多く得るためには有利であるように見える。しかし、置換型原子の拡散では空孔形成が伴い、これは鉄原子の移動の直接の駆動力となるので、置換型原子の方が拡散速度が遅いからと言って鉄原子の掃き出し効果が薄いとは言えない。さらに以下に述べる第二過程、第三過程が絡み、基板となる鉄系材料の高温での変態挙動（固溶原子の濃度が一様ではないので相図は連続的に多次元に変化する）の無数に及ぶ多様性を考慮すると、侵入型原子の方が有利とは断定できず、選択した系で個々に対応する必要がある。

【0012】

固溶原子を上記の目的のために拡散させるには基板に温度勾配をつけた方が有効である。その際、固溶原子供給側の高温側は、基板が溶融する温度よりも高くても低くても構わないが、低温側は基板がウィスカーを生成させる土台となるため基板の融点以下でなくてはならない。

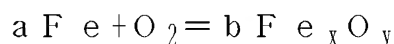
第二過程：低温側基板表層での鉄の優先酸化

【0013】

酸化鉄ウィスカーを長時間安定的に生成してメートルオーダーの長さにするためには、低温側に掃き出される鉄原子に雰囲気中の酸素が優先的に化合しなくてはならない。そのためには拡散してくる過剰の固溶原子がたとえ低温側表層に到達しても、鉄と比較して酸素と化合しにくい条件が必要である。これについて以下に詳しく述べる。本明細書で述べている酸化鉄ウィスカー生成過程は平衡反応過程であるので、基板表面での原子の酸化挙動は酸化物の平衡解離圧 p_{O_2} [atm] で整理できる。この平衡解離圧 p_{O_2} は雰囲気（もしくは原子周囲の自由酸素分子）の酸素分圧に置きかえられ、酸素分圧がこれよりも大きいと原子は酸化され、酸素分圧がそれよりも小さければ酸化されない。平衡解離圧 p_{O_2} は以下の式で表される。

$$p_{O_2} = \exp(\Delta G^0 / RT)$$

ΔG^0 (J/mol) は酸化物質の酸化前と酸化後のギブスの自由エネルギーの変化分で、酸素分子の係数を 1 とする鉄の酸化反応式を



と表すと（ a, b は反応係数、 x, y は鉄酸化物の組成比）、 ΔG^0 は

$$\Delta G^0 = b \mu_{\text{Fe}_x \text{O}_y} - a \mu_{\text{Fe}} - \mu_{O_2}$$

と表される。右辺の μ [J/mol] はそれぞれの物質の化学ポテンシャルである。図5に平衡解離圧の温度依存性の模式図を示す。横軸が温度、縦軸が平衡解離圧＝平衡酸素分圧である。ちなみに空気は酸素を 20.9 vol% 含むので、1気圧の大気中の酸素分圧は 0.209 atm である。例えばここで大気中に曝された 200℃ の材料が酸化されるか否かを知るには、構成原子の酸化物の平衡解離圧曲線が図5の 200℃ で、縦軸目盛の 0.209 より下にあれば酸化され、上にあれば酸化されないと読み取ることのできる。図5中酸化物 MO の平衡解離圧曲線はどの酸化鉄よりも上にある。これは原子 M が鉄と比較して、図示する温度範囲で酸素と化合しにくいことを意味し、雰囲気酸素は優先的に鉄を酸化する。このような原子に窒素、コバルト、ニッケル、銅、パラジウムなどが挙げられる。逆に酸化物 LO の平衡解離圧曲線はどの酸化鉄よりも下にあり、酸素を鉄原子よりも先に奪ってしまうので酸化鉄ウィスカー生成のための固溶原子には不適である。このような原子にはチタン、クロム、ニオブなどが挙げられる。

【0014】

図5中 CO とあるのは、一酸化炭素の実際の平衡解離圧曲線でヘマタイト (Fe_2O_3) と交わる 640℃ 以下では、鉄と比較して酸素と化合しにくいので固溶原子として用いることができる。ところが炭素原子は酸化すると気体として逃げていくので、この温度が 640℃ 以上でも酸化鉄ウィスカー生成のための固溶原子として利用することができる。その方法は、640℃ 以上では、炭素原子の拡散量を調整することで酸素の供給を律速させ、次の第三過程で述べる様に、酸化鉄の組成を制御する環境場の一つとして炭素を用いるのである。

【0015】

第三過程：最適な環境場の下でのウィスカー成長

何らかの原因によって、結晶の一つの表面だけが他の表面に比べて極端に早く成長する

と、非常に細長いウィスカー状の結晶が得られる。ウィスカーの成長機構には、一つ目にはただひとつの結晶表面にだけ露頭した螺旋転移による優先的なスパイラル成長、二つ目には先端に常に液滴を載せながら成長するVLS成長、そして三つ目には基板の固体表面の上に生成した結晶の根元にだけ原子の補給が行われる根元補給成長などがある。これまでに述べた酸化鉄ウィスカー生成過程は鉄原子に関して言えば上記三つ目の根元補給成長にあたるが、根元で一度生成したウィスカーの幹が根元から押し上げられて基板から徐々に離れていく過程では尚、酸化の余地がある高温と大気に曝される場合もあるので、状況は複雑である。また、図3に示す様に太さ500nm以上の酸化鉄ウィスカーには竹の節のように太さの周期的な変動を示すものもある。この現象はシリコンウィスカーのVLS成長においても見られるが、最も詳しく調べられているVLS機構においてさえ、この現象がどのようなしくみで起こるのかは明確にされていない。この様に酸化鉄ウィスカーの成長にはいまだ未知の部分が多い。

【0016】

このため本発明者は次のような観点で試行錯誤を行ってきた。結晶は面方位により表面エネルギーが異なる。面内の原子密度がより大きいほど、かつ表面に立つ結合手が傾いているほど表面エネルギーは高くなり、成長も速い。また鉄原子の基板表層への拡散や雰囲気中の酸素分圧で規定される原子の供給律速も酸化鉄の組成と成長方位とを左右する。さらに、基板表面雰囲気中の温度勾配と、供給原子の多寡の分布もウィスカーの成長方向を左右する。図6は大気中に置かれた鉄系基板に下から炭素原子を固溶原子として拡散させながら成長させた、ウィスカーの根元の原子の挙動を模式的に示したものである。図6に示した部分は基板の低温側に相当し、温度は700℃を想定している。下から説明すると、高温側から拡散してくる炭素原子は基板内で酸素と化合すると直ちに一酸化炭素ガスとなって雰囲気に飛び出す。この飛び出した一酸化炭素はすぐに雰囲気中の酸素を奪い取ってウィスカー根元の雰囲気を酸素欠乏にしつつ更に上に拡散していなくなる。

鉄原子は内部から表層に向かって拡散し、対して雰囲気中の生き残った酸素は基板内へと拡散し、基板表層ではこの酸素の分圧と鉄の濃度とに応じて下層にウスタイト(FeO)その上にマグネタイト(Fe_3O_4)そして通常ならば最表面にヘマタイト(Fe_2O_3)のスケール層ができるが、図6の場合は常に放出される一酸化炭素により基板表面の酸素はヘマタイトの平衡解離圧よりも低いという想定なので、マグネタイトが最表面に顔を出し、その上にマグネタイトウィスカーが成長する。ウィスカーが伸びた上方では周囲からの空気の拡散により酸素分圧が高くなるが、酸素分圧の上昇と比較して、温度の下降勾配の方が大きいので、マグネタイトウィスカーは、ヘマタイトになることなくそのまま伸びて行く。ただし、マグネタイトは580℃で常磁性(paramagnetism)体からフェリ磁性(ferrimagnetism)体＝磁鉄鉱になるが結晶構造は変化しない。しかしながら、このことが図3に示す様に竹の節のような太さの周期的な変動を示す原因であるかもしれない。真相は今後の研究を待たなくてはならない。

【0017】

以上3つの過程が、本発明請求項で規定される酸化鉄ウィスカーを生成させるための主要な原理である。これらの原理が満たされていればどのような方法を採用しても所定の酸化鉄ウィスカーを得ることができる。

上記の理論が規定する製造条件を具体化するのには次の方法を採用することができる。以下に述べることは本発明を限定するものではないが、本特許出願までに明らかにされた推奨される条件である。

本発明で言うウィスカーを生成させる基板となる鉄系材料は次のようなものである。

1) 純鉄。この純鉄には例えば走査型トンネル顕微鏡のプロープで鉄原子一つ一つを並べて得られるような、原子オーダーで文字通り100%の純鉄から、不可抗力の不純物を微量に含む工業的な冶金法で得られる純鉄までも含む。

2) 鉄原子を重量比で10%以上99.999%以下含む合金で、0.001重量%以上90重量%以下含まれる鉄以外の原子が次の文に列挙される原子のどれか1種かあるいは2種以上を含む化合物や混合物。鉄以外の原子とは、原子番号3番(リチウム)から1

03番（ローレンシウム）までの全ての原子でかつこれらからVIII族（希ガス）原子と鉄原子とを除いたものである。これらの原子には天然同位体比で同位体を含むものや、同位体分離によって質量数の同じ原子のみからなるものも含む。ここで述べる鉄以外の原子は、前記固溶原子とは異なって、酸化物の平衡解離圧の大小によっては限定されない。

3) 鉄原子を重量比で0.001重量%以上10%未満含むもので、鉄以外に含まれる原子は、その酸化物が温度50℃から1500℃の間で平衡解離圧がヘマタイト (Fe_2O_3) よりも高いもの。この様な原子には、例えばコバルト、ニッケル、銅などがあり、そのような性質をもつ原子を1種もしくは2種以上を含む鉄化合物もしくは鉄混合物。

4) 上記1, 2, 3で述べた材料を層状に組み合わせたり、部分的にはめ込んで組み合わせたり、混合させたり、共析物とさせている材料。

【0018】

上記1) 2) 3) 4) の基板を用いると、生成するウイスキー内に鉄以外の金属原子が拡散して混入する場合があります、このときの混入量は高だか10at%であり、これを不可避免の不純物原子と呼ぶ。

基板の形状は問わない、板・箔状でも棒状でも、機械加工もしくは鋳物や接着・溶接で複雑な形状に仕上げられたものでも、前記に述べた原理を満たすもので、固体であればどんな形でも良い。

基板に付加される温度は、ウイスキーが生成する低温側基板表面が50℃以上1500℃以下、望ましくは600℃以上1000℃以下。固溶原子供給側は、前者低温側よりも温度が高いという条件で、100℃以上2000℃以下が望ましく、固溶原子供給側は場合によっては基板が熔融状態でも構わない。例えば、Feは、熔融状態でC溶解度4.3wt%であるが、熔融鉄表面の薄い凝固膜表面でウイスキーを析出させることができる。

【0019】

ウイスキー生成箇所の雰囲気は前記に述べた原理を満たしていれば、通常大気、もしくは湿度と温度とが制御された空気でもよい。加えて純酸素や、酸素を0.001vol%以上100vol%未満含むもので、他の気体が次に述べる気体のどれか1種かあるいは2種以上含む気体でも良い。他の気体とは水素、ヘリウム、窒素、弗素、ネオン、塩素、アルゴン、臭素、クリプトン、ヨウ素、アンモニア、キセノン、ラドン、二酸化炭素、一酸化炭素、酸化窒素、酸化二窒素、二酸化窒素、二酸化硫黄、弗化水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン、アセチレン、アルコール類、硫化水素、フロン類、オゾンである。ここで弗素、塩素、弗化水素などは酸素よりも鉄を酸化させ（電子を奪い）やすいので、例えばウスタイトのウイスキーを成長させる場合、成長途中のウスタイトが酸素と化合してマグネタイトやヘマタイトになってしまう条件下では、雰囲気に塩素を添加してやると、ウスタイトに酸素がアタックする前に先に塩素がアタックして気体のFeClの形でウイスキーを削って行くので、ウイスキーは細くなるもののウスタイトウイスキーがそのまま成長する。問題であるのは、酸化鉄のウイスキーは高だか100ミクロンの間隔で成長するのに、その隙間にプローブを差し込んでウイスキーが生成する根元周辺のミクロンスケールの範囲の温度と酸素分圧とを測定する手段が現在の技術にはないことである。そのために、前記第三過程で述べた、所定の酸化鉄ウイスキーを成長させる「最適な環境場」を実現させるための雰囲気は、個々の装置と設定条件に則して、試行錯誤で設定せざるを得ないのが実状である。

【0020】

ここまで、炭素原子などの拡散による掃き出し効果で、高速度で酸化鉄ウイスキーを成長させる発明についての詳細を述べたが、一方固溶原子を供給しなくても、鉄系材料基板を有酸素雰囲気中で過熱することにより、酸化鉄ウイスキーを該基板表面に、ゆっくりではあるが成長させることができる。この技術によって、微細なハニカム構造のメタル担体に酸化鉄ウイスキーを担持させたい場合に、このメタル担体を丸ごと有酸素雰囲気中で加熱するだけで済ませることができる。

【0021】

樹枝状粒子が混在していない微細な酸化鉄ウイスキーを得ることを目的に作成された

、本発明で規定する酸化鉄ウィスカーは、高密度の磁気記録用磁性体として最適な原料であり、加えて、触媒効率の高い目詰まりを生じない炭酸ガス分解用の優れた触媒であり、さらにその細さと強度の高さからマイクロマシンの部品として有用である。

〔実施例〕

以下、実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例 1】

【0022】

メタンガスと酸素の予混合ガス炎を炭素源とし、基板に SUS304 鋼の、厚み 1 mm の板を用いて、図 4-(a) に示す構成で、大気中でウィスカーの生成を行った。ガス管に内径 1/4 インチ管を使用し、メタンガスと酸素ガスは化学量論比よりも酸素を 7 vol% 減らして、これを総計毎分 5 リットル燃焼ガスとして供給した。炎の当たっていない側の基板表面の最高温度部が 700℃ の状態で、300 時間保持した。その結果、炎の当たっているのとは反対の基板表面の、直径 1 cm の円状の範囲から 10 μ m 四方当たり 10 本の密度でマグネタイトウィスカーが生成し、最も長いものは長さ 3.1 m、直径 750 nm であった。

【実施例 2】

【0023】

純酸素雰囲気中で、基板に SS400 鋼の、厚み 2 mm の板を用いて、その他の条件は実施例 1 と同一の条件で 1 時間生成を行った。その結果炎の当たっているのとは反対の基板面の、直径 1 cm の円状の範囲から無数のマグネタイトとヘマタイトの混晶ウィスカーが生成し、最も長いものは長さ 8.5 mm、直径 1.9 μ m であった。

【実施例 3】

【0024】

酸素 10 vol%、窒素 88 vol%、塩素 2 vol% のガスを雰囲気用に、基板に SWRS 92A (ピアノ線材用) 鋼の厚み 0.1 mm の板を用いて、そのほかの条件は実施例 1 と同一の条件で 5 分間生成を行った。その結果炎の当たっているのとは反対の基板表面の、直径 8 mm の円状の範囲から 10 μ m 四方当たり 8 本の密度でウスタイトウィスカーが生成し、最も長いものは長さ 280 nm、直径 5 nm であった。

【実施例 4】

【0025】

アセチレンガスと酸素とアンモニア蒸気の予混合ガス炎を炭素及び窒素源とし、基板に S15C 鋼の厚み 1 cm の板を用いて、図 4-(a) に示す構成で、大気中でウィスカーの生成を行った。ガス管に内径 1 mm 管を使用し、これに毎分アセチレン 2 リットル、酸素 2 リットル、アンモニア蒸気 0.1 リットル供給して燃焼ガスとした。炎の当たっていない側の基板表面の最高温度部が 980℃ の状態で、500 時間保持した。その結果、炎の当たっているのとは反対の基板表面の、直径 5 mm の円状の範囲から無数のヘマタイトウィスカーが生成し、最も長いものは長さ 10.2 m、直径 430 nm であった。

【実施例 5】

【0026】

カーボントナーを固溶源とし、基板に鉄 3.0 重量%、ニッケル 9.7 重量% からなる鉄-ニッケル合金を用いて、図 4-(b) に示す構成で、大気中でウィスカーの生成を行った。厚み 2 cm の基板に、直径 5 mm、深さ 1.9 mm の、底が平らな孔を空け、この穴の底に膠で混練したカーボントナーを厚さ 1 mm 敷き詰めた。開孔部を、電熱ヒーターで加熱し、輻射熱の当たっていない側の基板表面の最高温度部が 680℃ の状態で、1000 時間保持した。その結果、開孔部裏面の直径 5 mm の円状の範囲から無数のマグヘマイトウィスカーが生成し、最も長いものは長さ 4.3 m、直径 50 nm であった。

【実施例 6】

【0027】

パラジウムろうを固溶源とし、基板に SUS304 鋼を用いて図 4-(b) に示す形状の基板全体を、電気炉に入れて大気雰囲気中でウィスカーの生成を行った。パラジウムろ

うにはSCP1合金を用い、厚み2cmのSUS304鋼基板に、直径5mm、深さ18mmの、底が平らな孔を空け、この穴の底にSCP1合金粉末を入れた。これを電気炉で基板全体を均一に820℃に保つと、SCP1合金粉末が溶けて液状になり、前記孔の中で深さ5mmの池を作った。この状態を240時間保持した。その結果、開孔部裏面の直径6mmの円状の範囲から無数のヘマタイトウィスカーが生成し、最も長いものは長さ5cm、直径18nmあった。

【実施例7】

【0028】

厚み30ミクロンのSUS316の平箔と波箔の組合せの複数層で構成された800メッシュのハニカムからなる、直径30cm、長さ50cmメタル担体を準備した。これを石英管内に封印し、0.1atmの空気を該石英管内に流しながら該石英管ごと該メタル担体を950℃で1時間保持した。この熱処理後自然放冷させたのちに該メタル担体を取り出した。その結果該メタル担体を構成するSUS316箔の全ての面に、すなわちハニカムの全隙間内に、直径約0.05ミクロン、長さ約100ミクロンのマグネタイトウィスカーが、箔表面1平方ミリ当たり約5000本生えていた。従って、メタル担体を丸ごと有酸素雰囲気中で加熱させるだけで酸化鉄ウィスカーをメタル担体に担持させることができた。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】 ウスタイトウィスカー先端部の電界放射走査電子顕微鏡写真。直径5nm、長さ230nm。

【図2】 マグネタイトとヘマタイトの混晶ウィスカーの成長根元。直径100nm～3μm。最も長いもので直径1μm、長さ98cm。背景は基板表面のマグネタイト多結晶。

【図3】 マグネタイトウィスカーの先端。直径750nm、長さ4.2m。太さの周期的な変動を呈す。

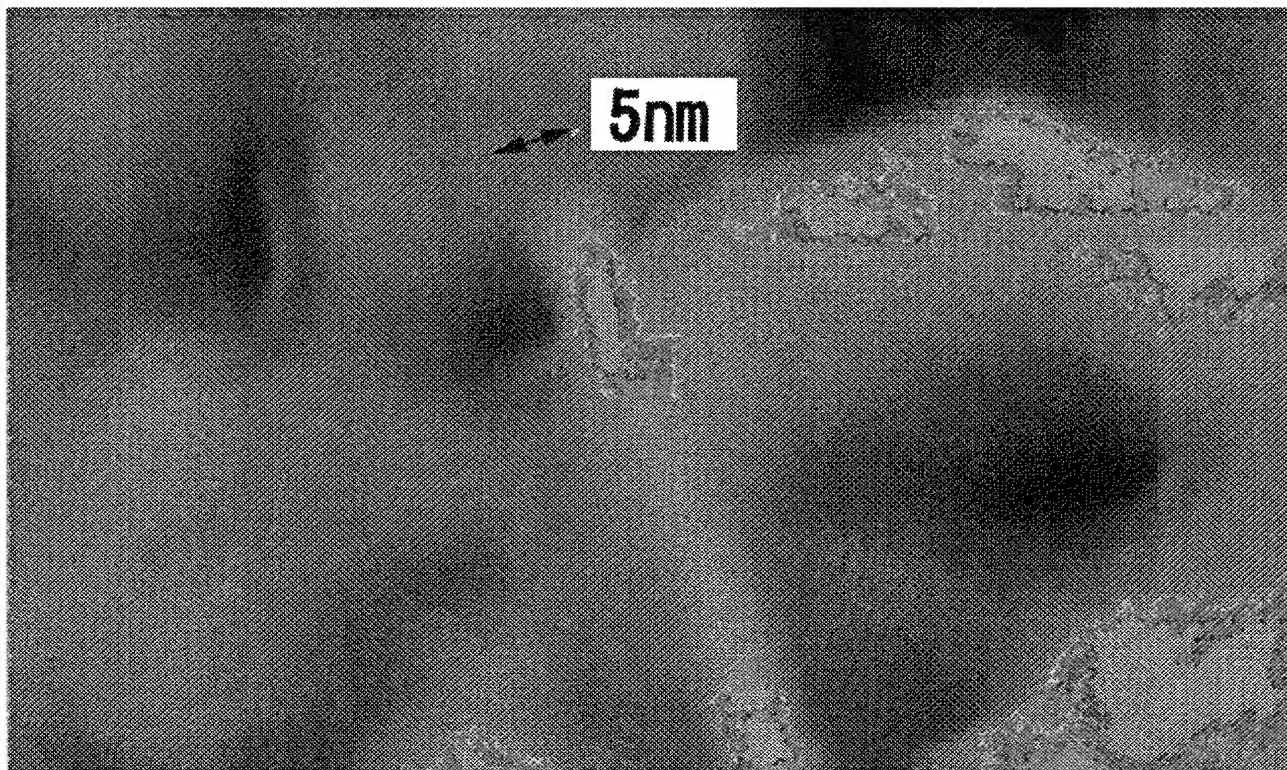
【図4】 (a) (b) 酸化鉄ウィスカー生成装置模式図。

【図5】 各種酸化物の平衡解離圧模式図。

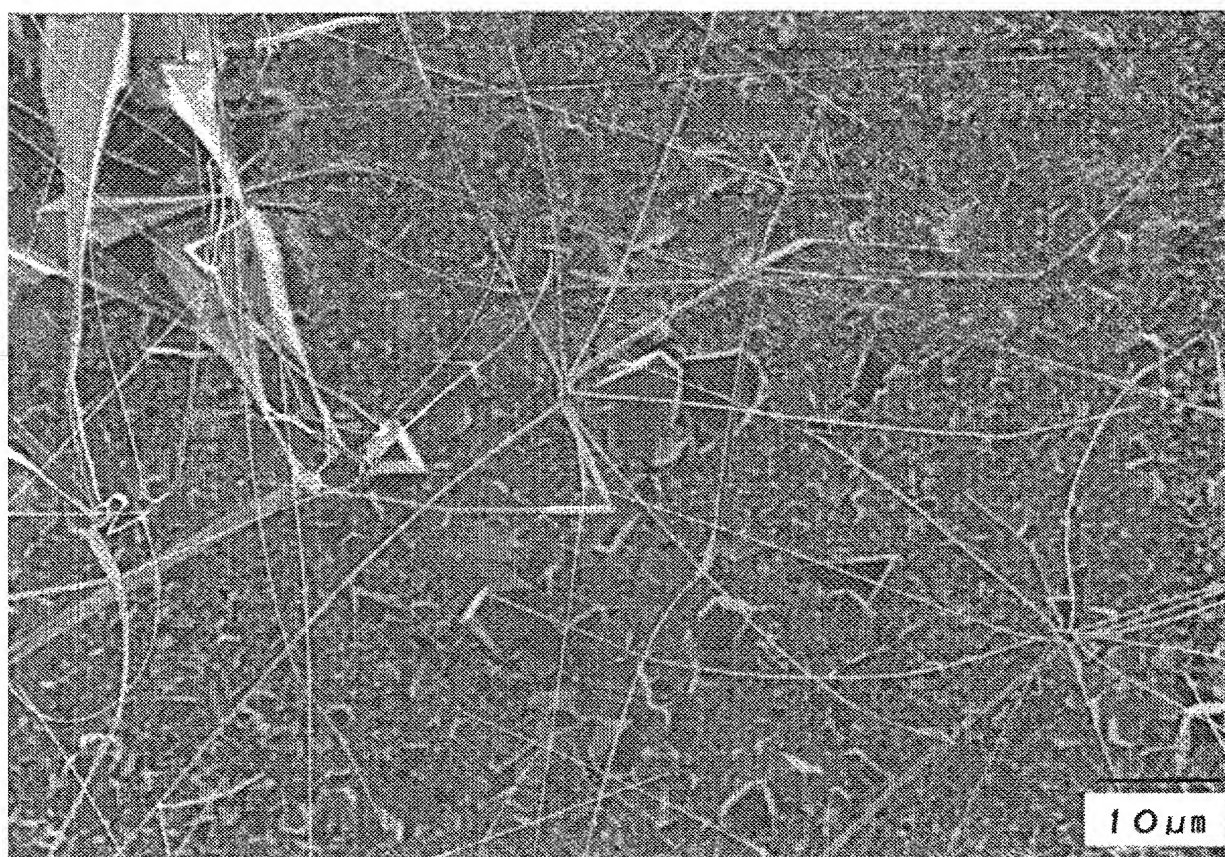
【図6】 成長中の酸化鉄ウィスカー根元断面模式図

【書類名】 図面

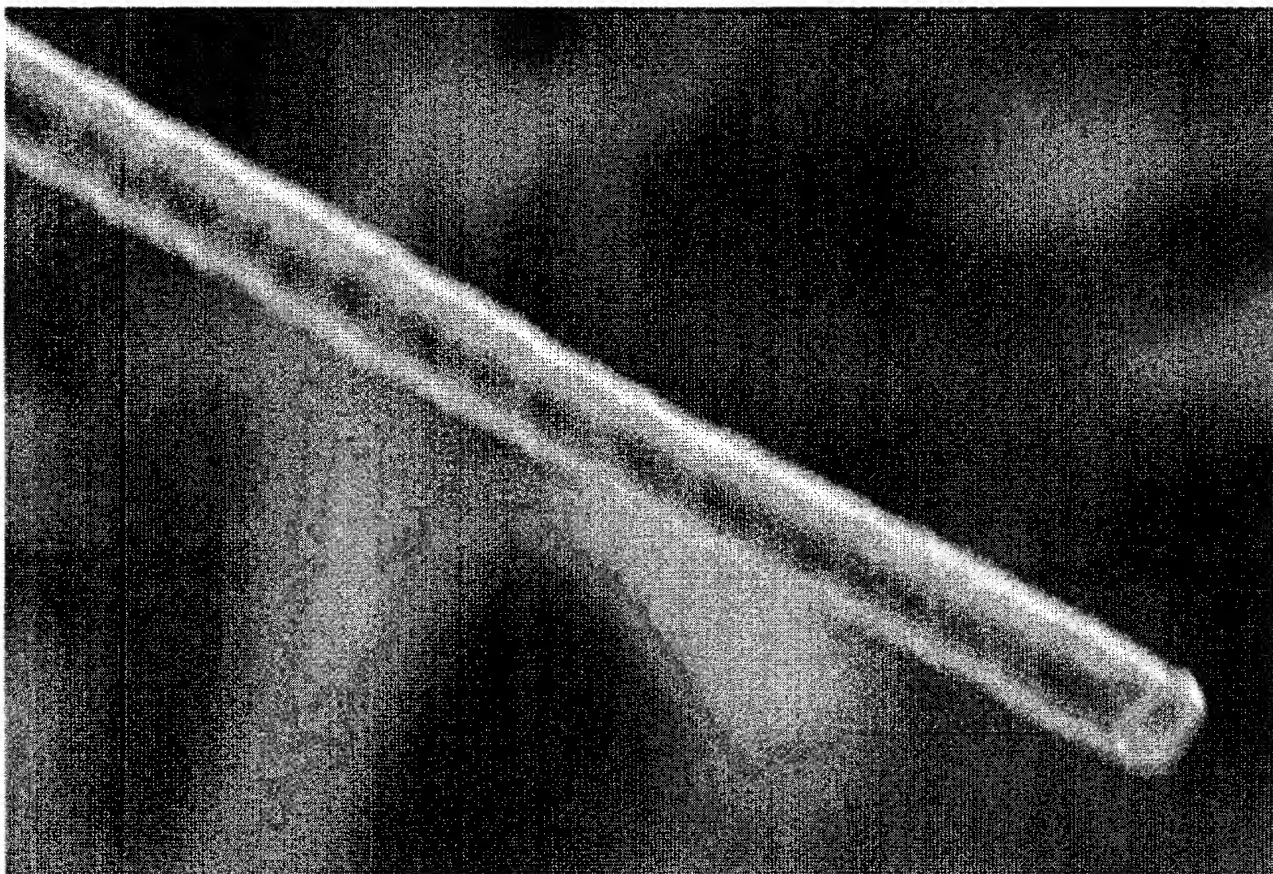
【図 1】



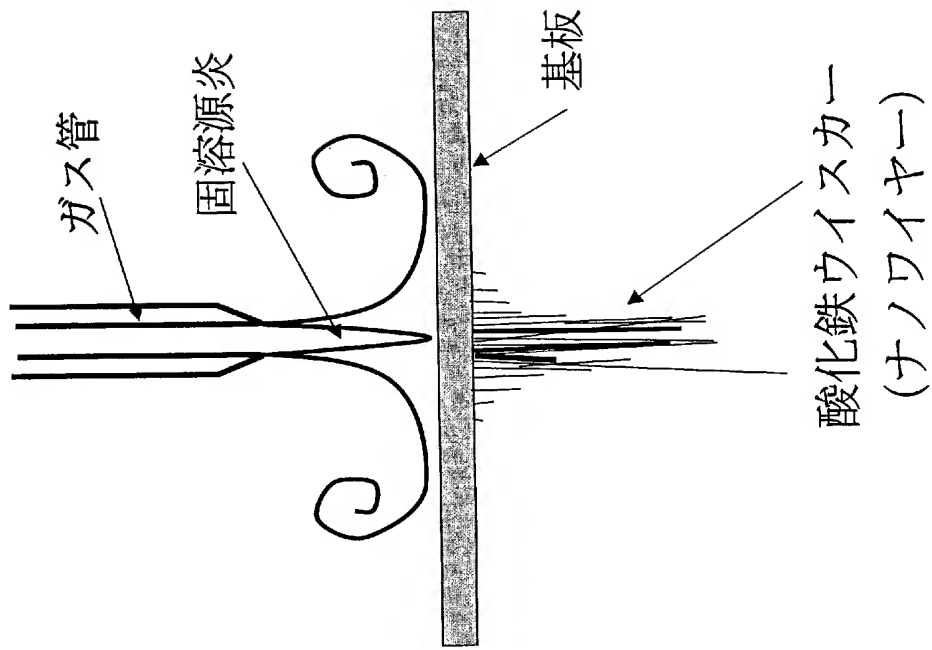
【図 2】



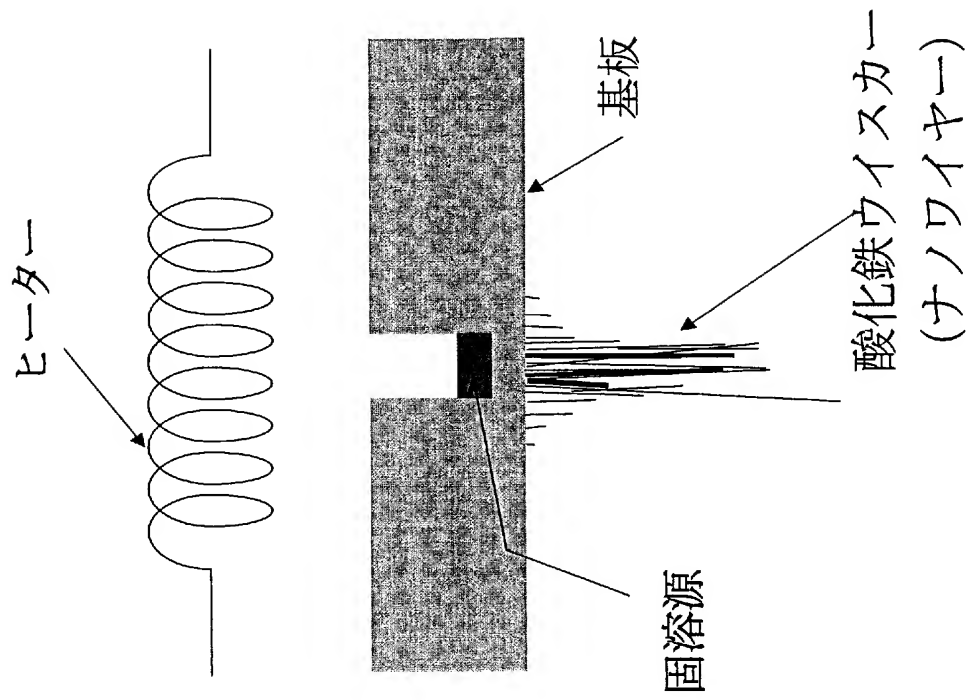
【图 3】



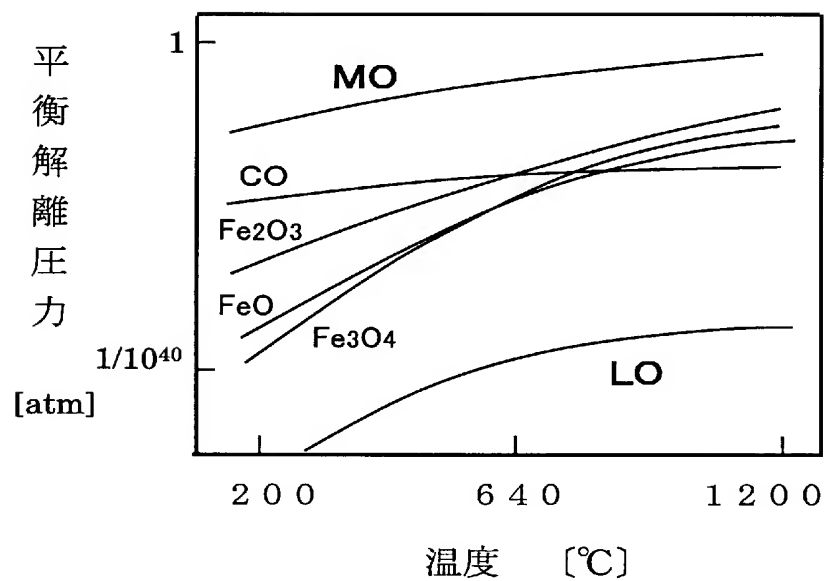
(a)



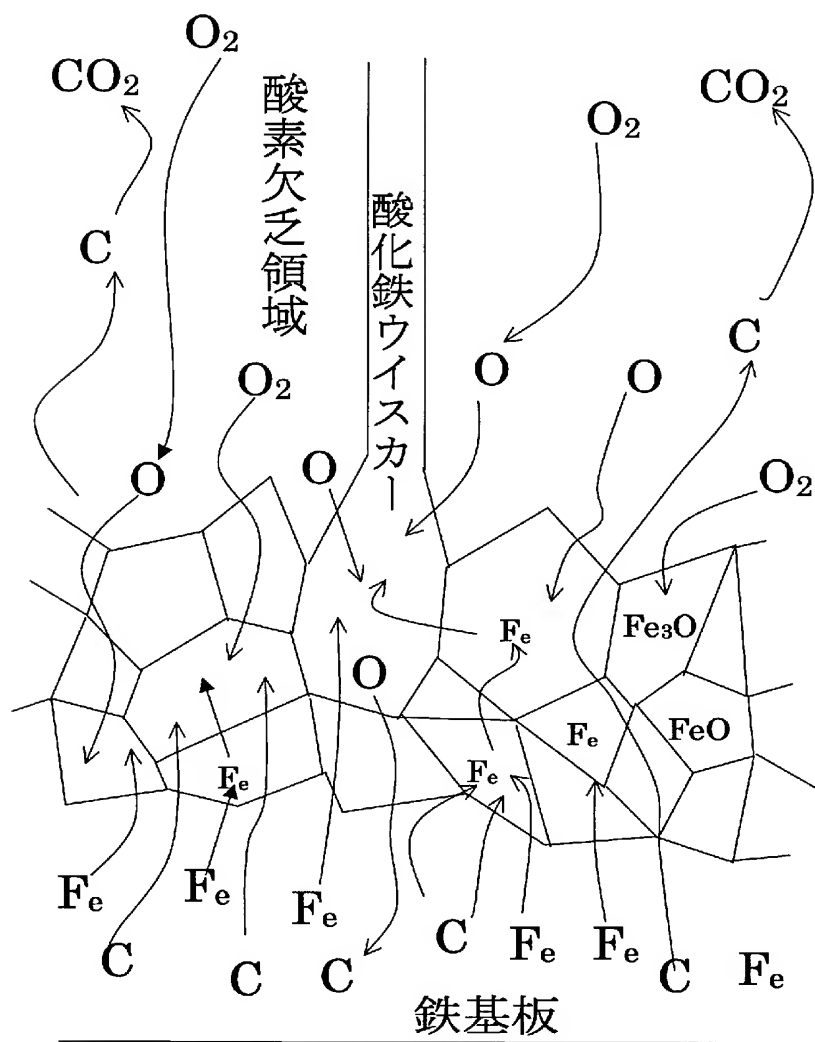
(b)



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁気記録用磁性体や炭酸ガス分解用の触媒として有用な、樹枝状粒子が混在せず、微細な直径の高アスペクト比の酸化鉄ウイスキーの提供。

【解決手段】 鉄以外の金属原子の含有率が10 at %以下であって、直径5 nm以上2 μ m以下、かつ長さが0.1 μ m以上3 μ m以下、かつアスペクト比が20以上壱百億以下の酸化鉄ウイスキー。

鉄系材料からなる基板の一面を鉄に対して固溶度を有する炭素等の侵入型若しくは置換型の不純物固溶原子を含む雰囲気と接触させると共に他面を酸化性雰囲気と接触させて、該1面から不純物原子を熱拡散させて鉄原子を掃き出させることにより他面から酸化鉄ウイスキーを高速に析出・成長させる。

不純物原子を固溶させる側を高温として温度勾配により固溶限の差を形成することがプロセス進行に有効である。

鉄系材料を有酸素雰囲気中で加熱するだけでも、ゆっくりではあるが酸化鉄ウイスキーを析出させることが可能である。

【選択図】 図1

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004- 85762
【補正をする者】
【識別番号】 000006655
【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社
【代理人】
【識別番号】 100107962
【弁理士】
【氏名又は名称】 入交 孝雄

【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許請求の範囲
【補正対象項目名】 請求項2
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【請求項2】

鉄以外の金属原子含有率10atm%以下、直径5nmから2μm、長さ0.1μmから3m、アスペクト比20から百億であることを特徴とする、請求項1記載の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。

【手続補正2】
【補正対象書類名】 特許請求の範囲
【補正対象項目名】 請求項7
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【請求項7】

不純物原子を含む雰囲気側を高温度に、且つ酸化性雰囲気側をより低温度とする温度勾配を設けることを特徴とする、請求項6記載の高アスペクト比酸化鉄ウイスキーの製造方法。

【手続補正3】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0006
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【0006】

本発明者らは、鉄系材料に酸化雰囲気中で炭素原子などの不純物原子を過飽和に熱拡散させるという方法で、高アスペクト比かつ微細な直径を有する酸化鉄ウイスキーを製造することが可能であることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は、

(1) アスペクト比20以上の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。

(2) 鉄以外の金属原子含有率10atm%以下、直径5nmから2μm、長さ0.1μmから3m、アスペクト比20から百億である高アスペクト比酸化鉄ウイスキーである。

上記(2)に言う、鉄以外の金属原子の含有率が10at%以下、とは鉄以外の金属原子を全く含まない場合も包含する。

(3) 本発明による高アスペクト比酸化鉄ウイスキーは、湿式法によるゲーサイトを経ないで直接形成される。

(4) 酸素を含有する気体雰囲気と高温の鉄系材料基板を接触させることにより、

該気体から供給される酸素と該基板から供給される鉄とから、酸化鉄ウイスキーを析出成長させることによりえられる。

(5) 鉄系材料基板の一面に、鉄に対して固溶限を有する、侵入型または置換型の不純物原子を含む雰囲気と接触させると共に他方を酸化性雰囲気と接触させて、不純物原子の熱拡散に伴う低温側への鉄原子掃き出し作用により酸化鉄ウイスキーを析出成長させることによりえられる。

(6) 不純物原子を含む雰囲気側を高温度に、且つ酸化性雰囲気側をより低温度とする温度勾配を設けることによりえられる。

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004- 85762
【補正をする者】
【識別番号】 504113787
【住所又は居所】 石川県金沢市元菊町17番41号
【氏名又は名称】 有限会社 カナザワ アールアンドデー
【補正をする者】
【識別番号】 000006655
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社
【代理人】
【識別番号】 100107962
【弁理士】
【氏名又は名称】 入交 孝雄

【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許請求の範囲
【補正対象項目名】 請求項2
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【請求項2】

鉄以外の金属原子含有率10 at %以下、直径1 nmから2 μ m、長さ0.1 μ mから3 m、アスペクト比20から百億であることを特徴とする、請求項2記載の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。

【手続補正2】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0006
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【0006】

本発明者らは、鉄系材料に酸化雰囲気中で炭素原子などの不純物原子を過飽和に熱拡散させるという方法で、高アスペクト比かつ微細な直径を有する酸化鉄ウイスキーを製造することが可能であることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は、

- (1) アスペクト比20以上の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。
- (2) 鉄以外の金属原子含有率10 at %以下、直径1 nmから2 μ m、長さ0.1 μ mから3 m、アスペクト比20から百億である高アスペクト比酸化鉄ウイスキーである。
上記(2)に言う、鉄以外の金属原子の含有率が10 at %以下、とは鉄以外の金属原子を全く含まない場合も包含する。
- (3) 本発明による高アスペクト比酸化鉄ウイスキーは、湿式法によるゲーサイトを經ないで直接形成され、
- (4) 酸素を含有する気体雰囲気と高温の鉄系材料基板を接触させることにより、該気体から供給される酸素と該基板から供給される鉄とから、酸化鉄ウイスキーを析出成長させることによりえられる。
- (5) 鉄系材料基板の一面に、鉄に対して固溶限を有する、侵入型または置換型の不純物原子を含む雰囲気に接触させると共に他方を酸化性雰囲気に接触させて、不純物原子の熱拡散に伴う低温側への鉄原子掃き出し作用により酸化鉄ウイスキーを析出成長させることによりえられる。

(6) 不純物原子を含む雰囲気側を高温度に、且つ酸化性雰囲気側をより低温度とする温度勾配を設けることによりえられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0014

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0014】

図5中COとあるのは、一酸化炭素の実際の平衡解離圧曲線であり、ヘマタイト (Fe_2O_3) と交わる640℃以下では、鉄と比較して酸素と化合しにくいので、炭素は固溶原子として用いることが出来る。ところが炭素原子は酸化すると気体として逃げていくので、この温度が640℃以上でも酸化鉄ウィスカー生成のための固溶原子として利用することができる。その方法は、640℃以上では、炭素原子の拡散量を調整することで酸素の供給を律速させ、次の第三過程で述べる様に、酸化鉄の組成を制御する環境場の一つとして炭素を用いるのである。

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004- 85762
【補正をする者】
【識別番号】 504113787
【住所又は居所】 石川県金沢市元菊町17番41号
【氏名又は名称】 有限会社 カナザワ アールアンドデー
【補正をする者】
【識別番号】 000006655
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社
【代理人】
【識別番号】 100107962
【弁理士】
【氏名又は名称】 入交 孝雄

【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許請求の範囲
【補正対象項目名】 請求項2
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【請求項2】

鉄以外の金属原子含有率10 at %以下、直径5 nmから2 μ m、長さ0.1 μ mから3 m、アスペクト比20から百億であることを特徴とする、請求項1記載の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。

【手続補正2】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0006
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【0006】

本発明者らは、鉄系材料に酸化雰囲気中で炭素原子などの不純物原子を過飽和に熱拡散させるという方法で、高アスペクト比かつ微細な直径を有する酸化鉄ウイスキーを製造することが可能であることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は、

- (1) アスペクト比20以上の高アスペクト比酸化鉄ウイスキー。
- (2) 鉄以外の金属原子含有率10 at %以下、直径5 nmから2 μ m、長さ0.1 μ mから3 m、アスペクト比20から百億である高アスペクト比酸化鉄ウイスキーである。
上記(2)に言う、鉄以外の金属原子の含有率が10 at %以下、とは鉄以外の金属原子を全く含まない場合も包含する。
- (3) 本発明による高アスペクト比酸化鉄ウイスキーは、湿式法によるゲーサイトを經ないで直接形成される。
- (4) 酸素を含有する気体雰囲気と高温の鉄系材料基板を接触させることにより、該気体から供給される酸素と該基板から供給される鉄とから、酸化鉄ウイスキーを析出成長させることによりえられる。
- (5) 鉄系材料基板の一面に、鉄に対して固溶限を有する、侵入型または置換型の不純物原子を含む雰囲気に接触させると共に他方を酸化性雰囲気に接触させて、不純物原子の熱拡散に伴う低温側への鉄原子掃き出し作用により酸化鉄ウイスキーを析出成長させることによりえられる。

(6) 不純物原子を含む雰囲気側を高温度に、且つ酸化性雰囲気側をより低温度とする温度勾配を設けることによりえられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0014

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0014】

図5中COとあるのは、一酸化炭素の実際の平衡解離圧曲線であり、ヘマタイト (Fe_2O_3) と交わる640℃以下では、鉄と比較して酸素と化合しにくいので、炭素は固溶原子として用いることが出来る。ところが炭素原子は酸化すると気体として逃げていくので、この温度が640℃以上でも酸化鉄ウィスカー生成のための固溶原子として利用することができる。その方法は、640℃以上では、炭素原子の拡散量を調整することで酸素の供給を律速させ、次の第三過程で述べる様に、酸化鉄の組成を制御する環境場の一つとして炭素を用いるのである。

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 6 5 5

19900810

新規登録

5 9 0 0 0 3 0 4 3

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

新日本製鐵株式会社

5 0 4 1 1 3 7 8 7

20040323

新規登録

石川県金沢市元菊町 1 7 番 4 1 号

有限会社 カナザワ アールアンドデー